

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. September 2005 (22.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/087939 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C12P 9/00**,
C02F 3/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002546

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. März 2005 (10.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 011 993.7 11. März 2004 (11.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **WACKER-CHEMIE GMBH** [DE/DE]; Hanns-Sei-
del-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **CANDUSSIO, An-
ton** [DE/DE]; Karakorumstrasse 12, 81825 München
(DE). **AMANN, Manfred** [DE/DE]; Lerchenstrasse 3,
85235 Odelzhausen (DE). **WICH, Günter** [DE/DE];
Haseneystasse 17, 81377 München (DE). **HEIDER,
Johann** [DE/DE]; Merzhauser Strasse 30, 79100 Freiburg
(DE).

(74) Anwälte: **POTTEN, Holger** usw.; Wacker-Chemie
GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR EFFECTING THE ANAEROBIC BIOLOGICAL DECOMPOSITION OF ORGANOSILOXANES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ANAEROBEN BIOLOGISCHEN ABBAU VON ORGANOSILOXANEN

(57) Abstract: The method for effecting the biological decomposition of a substance containing a silicon carbon single bond is characterized in that a mixture consisting of the substance and of a microorganism population is incubated under anaerobic or microaerobic conditions while adding an alternative electron acceptor.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zum biologischen Abbau einer Masse enthaltend eine Silicium Kohlenstoff Einfachbindung da-
durch gekennzeichnet, dass eine Mischung aus der Masse und einer Mikroorganismenpopulation unter anaeroben oder mikroaeroben
Bedingungen unter Zusatz eines alternativen Elektronenakzeptors inkubiert wird.



WO 2005/087939 A1

VERFAHREN ZUM ANAEROBEN BIOLOGISCHEN ABBAU VON ORGANOSILOXANEN

Die Erfindung betrifft den anaeroben Abbau von linearen oder cyclischen Polyorganosiloxanen, wie z.B. Polydimethylsiloxan (PDMS) oder organofunktionellen Siloxanen, von Organosilanen insbesondere Organosilanolen und von über chemische Depolymerisation aus diesen Verbindungen gebildeten Bruchstücken.

Jährlich werden mehrere 100.000 Tonnen von Polymeren auf Basis von Polydimethylsiloxan (PDMS), basierend auf einer $-(Si-O-Si)-$ Wiederholungseinheit, hergestellt. Ein großer Teil dieser Siloxane gelangt bei oder nach der Anwendung (Textilindustrie, Waschmittel, Papierindustrie, Kosmetik, Bau, Pharma, Agro, Petro etc.) in die Umwelt. Bei Siloxanen handelt es sich um Polymere, die natürlicherweise nicht vorkommen. Bisher sind auch keine biologischen Prozesse bekannt, die eine Si-C - Verbindung zwischen einem Silizium - Atom und dem Kohlenstoffatom einer Methylgruppe bilden oder spalten. Verfahren zum biologischen Siloxanabbau in Abwässern z.B. in kommunalen Kläranlagen oder in Abwasserbehandlungseinrichtungen der chemischen Industrie, in Böden, Sedimenten, Schlämmen oder anderen Umweltkompartimenten sind nicht bekannt.

Gravier et al (2003) beschreiben zusammenfassend, wie Siloxanpolymeren in der Umwelt chemisch abgebaut werden. Es kommt nicht zu einer Anreicherung der hochmolekularen Siloxane, sondern diese werden im wesentlichen durch Hydrolyse in wässrigen oder terrestrischen Habitaten zu Organosilanol-terminierten Oligomeren abgebaut. Diese Organosilanole und niedermolekulare PDMS-Bruchstücke so wie cyclische Siloxane verdampfen in die Atmosphäre, wo sie letztlich durch die dort vorhandenen Hydroxylradikale zu Silikat, CO_2 und Wasser oxidiert werden.

Hochmolekulares Polyorganosiloxan ist nicht wasserlöslich. In wässrigen Systemen oder im Abwasser kommt es zu einer Phasenseparation. Polyorganosiloxan lagert sich im wesentlichen an partikuläre Bestandteile im Wasser an oder bildet, bedingt durch ein spez. Gewicht $< 1,0 \text{ g/cm}^3$ einen Siloxanfilm an der

Oberfläche. Polyorganosiloxan wird in Kläranlagen auch wenn eine aerobe biologische Stufe vorhanden ist daher weder zer-
setzt noch abgebaut sondern endet fast quantitativ in der fes-
ten Phase des Klärschlamms. Studien solcher Schlämme haben ge-
zeigt, dass die hochmolekularen Siloxane dort dann in durch-
schnittlich 20-30 Tagen depolymerisiert werden (Gravier et al.
2003) und dann wie beschrieben in die Atmosphäre gelangen und
dort oxidiert werden.

Grasset und Palla (US 6,020,184) haben beschrieben, dass auch
in wässrigen Systemen ein Abbau von polymerem Siloxan statt-
finden kann. Dazu wird eine wässrige Polyorganosiloxan - Sus-
pension mit einem biologisch verwertbarem Co-Substrat wie Glu-
cose versetzt und mit einem Pilz der Gattung Phanaerochaete
oder Aspergillus beimpft und aerob inkubiert. Unter diesen Be-
dingungen findet auch in wässrigen Systemen in 60 Tagen ein
Abbau von bis zu 80 % des polymeren PDMS statt. Es ist be-
kannt, dass die verwendeten Pilze Glukose zunächst nicht voll-
ständig oxidieren sondern organische Säuren produzieren. Bei
den entsprechenden pH-Werten von 2,5 - 4,5 findet eine saure
Hydrolyse des PDMS zu niedermolekularen Bestandteilen statt.
Ein direkter biologischer Abbau des PDMS wird nicht beschrie-
ben.

Flüchtige niedermolekulare Abbauprodukte von PDMS werden
hauptsächlich in der Atmosphäre endoxidiert, ein kombinierter
biologisch-, chemischer Abbau unter aeroben Bedingungen ist
zwar beschrieben (Graiver et al. 2003), ist aber in der Praxis
nicht von Bedeutung, da die Verdampfungsrate von flüchtigen
Organosiliconen 2 - 20 mal größer ist als die biologische Ab-
baurate. Eine Akkumulation von niedermolekularen Organosilico-
nen in oberflächennahen und gut durchlüfteten Böden und Sedi-
menten findet daher nicht statt, allerdings kann es in tiefe-
ren Sedimentschichten und nicht durchlüfteten Böden dennoch zu
einer Akkumulation solcher Verbindungen kommen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren be-
reitzustellen, mit dem eine Masse enthaltend Silicium Kohlen-

stoff Einfachbindungen, vorzugsweise Polyorganosiloxane, wie z.B. PDMS oder organofunktionelle Siloxane, oder Organosilane insbesondere Organosilanoole oder über chemische Depolymerisation daraus gebildete Bruchstücke, biologisch abgebaut werden kann.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Mischung aus einer Masse enthaltend Silicium Kohlenstoff Einfachbindungen und eine Mikroorganismenpopulation unter anaeroben oder mikroaeroben Bedingungen unter Zusatz eines alternativen Elektronenakzeptors inkubiert wird.

Bei der Masse enthaltend Silicium Kohlenstoff Einfachbindungen handelt es sich vorzugsweise um eine Masse enthaltend Polyorganosiloxane, organofunktionelle Siloxane, Organosilane oder aus diesen Verbindungen gebildete Bruchstücke. Vorzugsweise handelt es sich bei der Masse um eine Flüssigkeit oder einen Feststoff.

Bei den Verbindungen, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt abgebaut werden handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formeln (1 bis 3)

(1) $\text{HO}(\text{SiR}_2\text{O})_p\text{H}$ mit $p \geq 1$,

(2) $\text{R}_3\text{SiO}(\text{SiR}_2\text{O})_q\text{SiR}_3$ mit $q \geq 0$,

(3) $(\text{SiR}_2\text{O})_r$ mit $r = 3-10$, oder

ein Mischpolymerisat aus Einheiten der Formeln HOR_2SiO_2 , R_3SiO_2 , R_2SiO , $\text{RSi}(\text{OH})\text{O}$, $\text{RSiO}_{3/2}$ und $\text{HOSiO}_{3/2}$, oder

ein Organosiloxanharz aus Einheiten der Formel $[\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}]$ und $[\text{SiO}_{4/2}]$, welche noch zusätzliche Si-gebundene OH-Gruppen enthalten,

wobei R, R₂ und R₃ jeweils gleich oder verschieden sein können und einen einwertigen, linearen oder cyclischen, verzweigten oder unverzweigten gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeuten.

Unter einem alternativen Elektronenakzeptor ist ein Elektrone-
nakzeptor mit Ausnahme von Sauerstoff zu verstehen. Der alter-
native Elektronenakzeptor kann eine organische oder eine anor-
ganische Verbindung sein. Er dient dazu, die von der Mikroor-
ganismenpopulation bei der Oxidation einer Si-R Bindung (wobei
5 R ein einwertiger organischer Rest, vorzugsweise ein einwertiger Alkyl oder Arylrest ist) aufgenommen Elektronen zu über-
nehmen und der Mikroorganismenpopulation damit im Rahmen einer anaeroben Atmung die Gewinnung von Energie aus der Substrat-
oxidation zu ermöglichen.
10

Organische alternative Elektronenakzeptoren sind zum Beispiel Fumarat oder Succinat. Anorganische alternative Elektronenakzeptoren sind zum Beispiel oxidierte Eisenionen, Sulfat oder
15 Nitrat. Bevorzugt werden für erfindungsgemäße Verfahren Sulfat oder Nitrat verwendet, besonders bevorzugt ist die Verwendung von Nitrat.

Der alternative Elektronenakzeptor liegt in der Mischung bevorzugt in einer Konzentration von 0,1 - 100 mM vor. Besonders bevorzugt wird der Elektronenakzeptor derart zugesetzt, dass
20 er in einer Konzentration zwischen 1 - 100 mM vorliegt.

Unter mikroaeroben Bedingungen sind Bedingungen zu verstehen,
25 bei denen weniger als 5 % freier oder gelöster Sauerstoff in der Mischung vorhanden ist. Bevorzugt handelt es sich um Bedingungen, bei denen weniger als 1 % freier oder gelöster Sauerstoff in der Mischung vorhanden ist. Besonders bevorzugt sind Bedingungen, bei denen weniger als 250 ppm freier oder
30 gelöster Sauerstoff in der Mischung vorhanden ist.

Mikroaerobe oder anaerobe Bedingungen können zum Beispiel durch technische Verfahren wie Gasaustausch oder chemischen Verbrauch von Restsauerstoff erreicht werden. Bevorzugt werden
35 mikroaerobe oder anaerobe Bedingungen hergestellt, indem vorhandener Sauerstoff durch die vorhandene Mikroorganismenpopulation verbraucht wird und die Zufuhr von weiterem Sauerstoff unterdrückt wird. Besonders bevorzugt werden die mikroaeroben

oder anaeroben Bedingungen erreicht, indem das erfindungsgemäße Verfahren in einem geschlossenen Gefäß wie zum Beispiel einem Faulturm in einer Kläranlage durchgeführt wird.

5 Beim der Mikroorganismenpopulation handelt es sich vorzugsweise um eine Population, wie sie im Klärschlamm oder in einer Kläranlagen oder in einem Bodensediment vorhanden ist. Vorzugsweise handelt es sich um eine Mikroorganismenpopulation die unter anaeroben Bedingungen wächst, besonders bevorzugt
10 unter diesen Bedingungen ein optimales Wachstum zeigt.

In erfindungsgemäßen Verfahren können Mikroorganismenpopulationen extern zugesetzt werden, oder es können bereits in der Mischung (Klärschlamm, Boden etc.) vorhandene Mikroorganismen
15 verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren benötigt im Gegensatz zu dem in US 6,020,184 offenbarten Verfahren keine weiteren oxidierbaren Substraten (Co-Substrate) wie beispielsweise Kohlenhydrate,
20 z.B. Glukose.

Bevorzugt sind Verfahren, bei denen keine oxidierbaren Co-substrate zugesetzt werden. Besonders bevorzugt sind solche Verfahren, bei denen keine Cosubstrate im Ansatz vorhanden
25 sind und der Ansatz daher aus den genannten Komponenten besteht.

Das Verfahren wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 °C bis 80 °C, bevorzugt bei einer Temperatur von 30 °C bis 70 °C,
30 insbesondere bevorzugt bei einer Temperatur von 40 °C bis 60 °C durchgeführt.

Die Inkubation erfolgt vorzugsweise über einen Zeitraum von 1 bis 200 h, bevorzugt 10 bis 150 h, insbesondere bevorzugt 24
35 bis 100 h.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist geeignet Polyorganosiloxane wie z.B. PDMS oder organofunktionellen Siloxane, und Organosi-

lane insbesondere Organosilanoole kontinuierlich (d.h. bei permanentem Zustrom von neuem Substrat und gleichzeitigem Austrag von abgebauten Produkten) oder batch-weise (d.h. in einem Ansatz ohne weiteren Zustrom von neuem Substrat) abzubauen.

5

Im erfindungsgemäßen Verfahren können die Polyorganosiloxane oder Organosilane vor dem anaeroben Abbau bereits hydrolytisch, z.B. durch Behandlung mit Säure oder Base, vorhydrolysiert worden sein.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren funktioniert beispielsweise in einer Kläranlage, in Sedimenten oder in anderen aquatischen oder terrestrischen Kompartimenten. So kann das erfindungsgemäße Verfahren zum Beispiel in einer anaeroben Stufe in einer Abwasserbehandlungsanlage eingesetzt werden oder es kann eingesetzt werden um in terrestrischen oder aquatischen, sauerstoffarmen oder sauerstofffreien Kompartimenten vorhandenes Polyorganosiloxan, oder Organosilan oder über chemische Depolymerisation daraus gebildete Bruchstücke abzubauen.

20

Das folgende Beispiel dient der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1 Abbau von Dimethylsilandiol (DMSD)

25

Klärschlamm aus einer kommunalen Kläranlage wurde aus dem laufenden Betrieb unter sauerstofffreien Bedingungen (N_2 haltige Probengefäße) entnommen. Zur Abtrennung störender Substrate wurde die Zellmasse in dem 5-fachen Volumen eines sauerstofffreien Puffers (50 mmol/l Kaliumphosphat pH 6,8) resuspendiert und abzentrifugiert. Sauerstofffreie Lösungen wurden durch Entgasen der Lösung und Spülen mit gasförmigem Stickstoff hergestellt.

35

Der Vorgang (Resuspendieren / Abzentrifugieren) wurde 3-mal wiederholt.

Die gewaschene sauerstofffreie Zellmasse wurde unter Ausschluß von Sauerstoff in Schüttelkolben mit Kulturmedium überführt (10 g feuchte Zellmasse auf 100 ml Medium). Für Kontrollansätze wurde der Klärschlamm autoklaviert und damit inaktiviert. Die Kultivierung erfolgte in einem Minimalmedium (SM1) ohne den Zusatz komplexer Nährstoffe. Das Kulturmedium setzte sich wie folgt zusammen:

10	Salz:	[g/l]
	$\text{CaCl}_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$	0,0147
	$\text{MgSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$	0,3
	KH_2PO_4	3,0
	K_2HPO_4	12,0
15	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5,0
	NaCl	0,1
	$\text{FeSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$	0,002
	$\text{Na}_3\text{-Citrat} \times 2 \text{ H}_2\text{O}$	1,0
20	Spurenelemente: [mg/l]	
	$\text{Na}_2\text{MO}_4 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$	0,15
	$\text{CoCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$	0,7
	$\text{CuSO}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$	0,25
	$\text{MnCl}_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$	1,6
25	$\text{ZnSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$	0,3

Als Elektronenakzeptor wurde darüber hinaus noch 5 g/l KNO_3 zugegeben. Als einzige Kohlenstoffquelle wurde abschließend in das Medium Dimethylsilandiol (wasserlösliche; Molgewicht 92 g/l) zugegeben. Die Konzentration in den Ansätzen betrug 1 mmol/l. Die Kultivierung erfolgte unter anaeroben Bedingungen auf Rundschüttlern bei einer Temperatur von 30°C. Die Gesamtkultivierungszeit betrug 11 Tage. Proben des Kulturme-

diums wurden in regelmäßigen Abständen entnommen und sofort analysiert. Die Probenentnahme erfolgte dabei ebenfalls unter anaeroben Bedingungen (Glove Box, N₂ Atmosphäre) direkt aus den Schüttelkolben.

5

Analytik: In Versuchen mit DMSD als Substrat wurde die Änderung der Konzentration von DMSD in der wässrigen Phase mittels Protonen Kernresonanzspektroskopie (¹H-NMR) bestimmt. Gut geeignet ist dabei das intensive Signal bei 0,164 ppm. Proben (0,9 ml) aus den Kulturansätzen wurde dazu direkt (durch den Stopfen) aus dem Gefäß entnommen, mit Standard versetzt (TSP in D₂O; TSP = 3-(Trimethylsilyl)-propionsäure-D₄ Natriumsalz) und im Spektrometer analysiert. Über das bekannte Standardsignal kann das DMSD Signal genau quantifiziert werden.

10

15

Ergebnis der Ansätze mit DMSD (mg/l)

Inkubationszeit (Tage)	0	2	4	7	11
Ansatz Klärschlamm DMSD (mg/l)	90	85	73	64	55
Kontrollansatz inaktivierter Klärschlamm DMSD (mg/l)	87	87	86	83	79

20

Gegenüber dem Kontrollansatz (- 9% in 11 Tagen) zeigt sich eine deutliche Abnahme der DMSD Menge im anaerob inkubierten Ansatz mit Klärschlamm (- 39% in 11 Tagen).

25

Beispiel 2 Abbau von Octamethylcyclsiloxan (D₄)

Der Versuch wurde entsprechend Beispiel 1 durchgeführt.

Es wurden jeweils fünf Kolben mit Klärschlamm und fünf Kolben mit inaktiviertem Klärschlamm angesetzt. Als Kohlenstoffquelle wurde dem Medium Octamethylcyclsiloxan (D4) zugegeben. Das Siloxan ist mit Wasser nicht mischbar und bildet zunächst einen öligen Film auf der Kulturoberfläche. Mit fortschreitender Kultivierungsdauer wird das Siloxanöl in der Kultur emulgiert. Es bilden sich größere Zellaggregate.

Die Kultivierung erfolgte entsprechend Beispiel 1 in dem dort angegebenen Mineralmedium (SM1) mit 5 g/l KNO_3 als Elektronenakzeptor. Als einzige Kohlenstoffquelle wurde den Ansätzen Octamethylcyclsiloxan (D4) zugegeben (1 ml auf 100 ml Medium). Nach unterschiedlich langer Inkubation wurde der D4 - Gehalt der Ansätze bestimmt.

Analytik von D4

Der gesamte Ansatz wurde 3 mal mit 50 ml Pentan extrahiert, zur Erleichterung der Phasentrennung wurde jeweils zentrifugiert. Die Pentanphasen wurden vereinigt und D4 direkt mittels Gaschromatographie (Gerät hp5890_1i; Hewlett Packard) quantitativ bestimmt. Die gaschromatographische Bestimmung erfolgte mit einer 30 m Kapillare (Hewlett Packard HP-1 Nr. 59026323) mit Stickstoff als Trägergas. Temperaturprogramm: 50°C(5 min) - 270°C mit 20°C/min. Detektion mittels FID bei 300°C. Die Quantifizierung der erhaltenen Signalpeaks wurde mit entsprechenden Standardlösungen durchgeführt.

Ergebnis der Ansätze mit D4 (ppm)

Inkubationszeit (Tage)	0	2	4	7	11
Ansatz Klärschlamm D4 (ppm)	7805	7050	6900	6732	6532
Kontrollansatz inaktivierter Klärschlamm D4 (ppm)	8056	8010	7944	7770	7557

Gegenüber dem Kontrollansatz (- 6,2 % in 11 Tagen) zeigte sich eine deutliche Abnahme der D4 Menge im anaerob inkubierten Ansatz mit Klärschlamm (- 16,3 % in 11 Tagen).

Patentansprüche

1. Verfahren zum biologischen Abbau einer Masse enthaltend eine Silicium Kohlenstoff Einfachbindung dadurch gekennzeichnet,
5 dass eine Mischung aus der Masse und einer Mikroorganismenpopulation unter anaeroben oder mikroaeroben Bedingungen unter Zusatz eines alternativen Elektronenakzeptors inkubiert wird.
- 10 2. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Masse enthaltend Silicium Kohlenstoff Einfachbindung eine Masse enthaltend Polyorganosiloxane, organofunktionelle Siloxane, Organosilanole oder deren Bruchstücken ist.
- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der alternative Elektronenakzeptor ausgewählt ist aus der Gruppe Fumarat, Succinat, oxidierte Eisenionen, Sulfat oder Nitrat.
- 20 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die anaeroben oder mikroaeroben Bedingungen so gewählt sind, dass weniger als 5 % freier oder gelöster Sauerstoff im Ansatz vorhanden ist.
- 25 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass weniger als 1 % bevorzugt weniger als 250 ppm freier oder gelöster Sauerstoff im Ansatz vorhanden ist.
- 30 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der alternative Elektronenakzeptor in einer Konzentration von 0,1 - 100 mM eingesetzt werden.
- 35 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einer Temperatur von 20 bis 80 °C, bevorzugt bei einer Temperatur von 30 bis 70 °C, insbesondere bevorzugt bei einer Temperatur von 40 bis 60 °C durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Inkubation über einen Zeitraum von 1 bis 200 h, bevorzugt 10 bis 150 h, insbesondere bevorzugt 24 bis 100 h erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/002546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C12P9/00 C02F3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C12P C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, EMBASE, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GRÜMPING, R. ET AL.: "Microbial Degradation of Octamethylcyclotetrasiloxane" APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY, vol. 65, no. 5, May 1999 (1999-05), pages 2276-2278, XP002333081 the whole document	1-8
A	SABOURIN, C.L. ET AL.: "Biodegradation of Dimethylsilanediol in Soils" APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY, vol. 62, no. 12, December 1996 (1996-12), pages 4352-4360, XP002944438 the whole document	1-8
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2005

Date of mailing of the international search report

08/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fuchs, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/002546

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>LUKASIAK, J. ET AL.: "Biodegradation of silicones (organosiloxanes)" BIOPOLYMERS, vol. 9, 2003, pages 539-568, XP008048836 the whole document siehe insbesondere: page 551, column 2, line 11 - page 554, column 1, line 10</p>	1-8
A	<p>WATTS, R.J. ET AL.: "Fate and effects of polydimethylsiloxanes on pilot and bench-top activated sludge reactors and anaerobic/aerobic digesters" WATER RESEARCH, vol. 29, no. 10, October 1995 (1995-10), pages 2405-2411, XP004035183 the whole document siehe insbesondere: page 2408, column 2, line 22 - page 2410, column 1, line 6; figure 11</p>	1-8
A	<p>US 6 020 184 A (BAUD-GRASSET, F. & PALLA, J.C.) 1 February 2000 (2000-02-01) cited in the application the whole document</p>	1-8
A	<p>HOLLIGER, C. ET AL.: "Contaminated environments in the subsurface and bioremediation: organic compounds" FEMS MICROBIOLOGY REVIEWS, vol. 20, no. 3-4, July 1997 (1997-07), pages 517-523, XP002333082 the whole document siehe insbesondere: abstract page 518, column 2, line 11 - page 519, column 1, line 35</p>	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/002546

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 6020184	A	01-02-2000	FR	2733764 A1	08-11-1996
			AT	237000 T	15-04-2003
			DE	69627324 D1	15-05-2003
			DE	69627324 T2	11-12-2003
			EP	0830461 A1	25-03-1998
			WO	9634986 A1	07-11-1996
<hr/>					

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C12P9/00 C02F3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C12P C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, EMBASE, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GRÜMPING, R. ET AL.: "Microbial Degradation of Octamethylcyclotetrasiloxane" APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY, Bd. 65, Nr. 5, Mai 1999 (1999-05), Seiten 2276-2278, XP002333081 das ganze Dokument	1-8
A	SABOURIN, C.L. ET AL.: "Biodegradation of Dimethylsilanediol in Soils" APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY, Bd. 62, Nr. 12, Dezember 1996 (1996-12), Seiten 4352-4360, XP002944438 das ganze Dokument	1-8
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juni 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/07/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fuchs, U

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>LUKASIAK, J. ET AL.: "Biodegradation of silicones (organosiloxanes)" BIOPOLYMERS, Bd. 9, 2003, Seiten 539-568, XP008048836 das ganze Dokument siehe insbesondere: Seite 551, Spalte 2, Zeile 11 - Seite 554, Spalte 1, Zeile 10</p> <p>-----</p>	1-8
A	<p>WATTS, R.J. ET AL.: "Fate and effects of polydimethylsiloxanes on pilot and bench-top activated sludge reactors and anaerobic/aerobic digesters" WATER RESEARCH, Bd. 29, Nr. 10, Oktober 1995 (1995-10), Seiten 2405-2411, XP004035183 das ganze Dokument siehe insbesondere: Seite 2408, Spalte 2, Zeile 22 - Seite 2410, Spalte 1, Zeile 6; Abbildung 11</p> <p>-----</p>	1-8
A	<p>US 6 020 184 A (BAUD-GRASSET, F. & PALLA, J.C.) 1. Februar 2000 (2000-02-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-8
A	<p>HOLLIGER, C. ET AL.: "Contaminated environments in the subsurface and bioremediation: organic compounds" FEMS MICROBIOLOGY REVIEWS, Bd. 20, Nr. 3-4, Juli 1997 (1997-07), Seiten 517-523, XP002333082 das ganze Dokument siehe insbesondere: Zusammenfassung Seite 518, Spalte 2, Zeile 11 - Seite 519, Spalte 1, Zeile 35</p> <p>-----</p>	1-8

INTERNATIONAL FR RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002546

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6020184	A	01-02-2000	FR 2733764 A1 08-11-1996
		AT 237000 T	15-04-2003
		DE 69627324 D1	15-05-2003
		DE 69627324 T2	11-12-2003
		EP 0830461 A1	25-03-1998
		WO 9634986 A1	07-11-1996
